

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-204955

(43)Date of publication of application : 23.07.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/58
B01D 53/94

(21)Application number : 2001-002575

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 10.01.2001

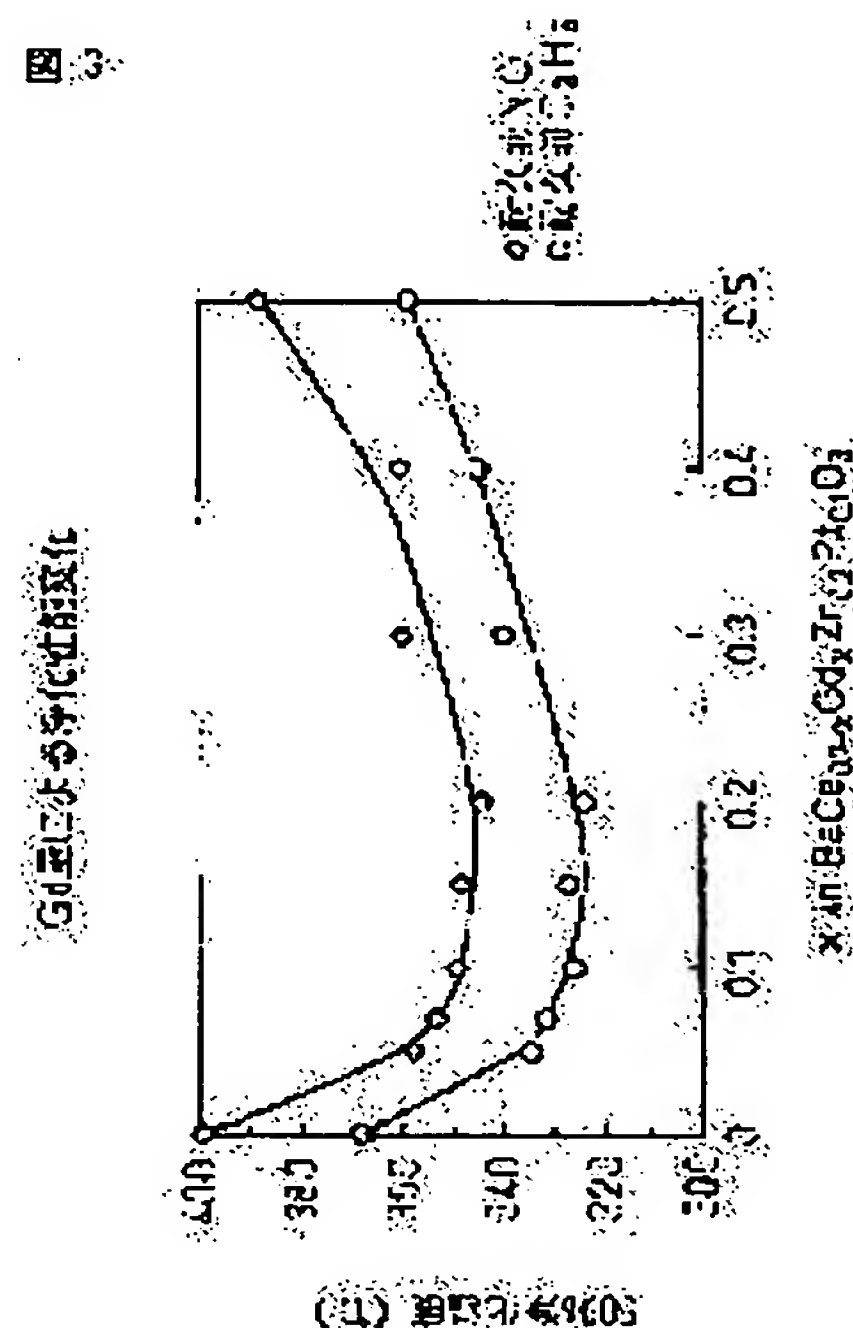
(72)Inventor : KUNO HISASHI

(54) CATALYST FOR EXHAUST GAS CLEANING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for exhaust gas cleaning which is excellent in durability and can stably clean an exhaust gas without being degraded even at such a high temperature as 100° C and under such conditions that an oxidizing atmosphere and a reducing atmosphere are repeated.

SOLUTION: This catalyst contains a perovskite-type composite oxide represented by the formula: $ACe_{1-x-y-z}B'_xZr_yB''_zO_3$ (wherein A is at least either Ba or Sr; B' is at least one kind selected from among Nd, Sm, and Gd; B'' is at least either Pt or Pd; $0 < x < 0.5$; $0 < y < 0.5$; and $0 < z \leq 0.5$). Preferably, $0.05 < x < 0.4$; $0.05 < y < 0.4$; and $0.015 < z < 0.5$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Chemical formula: $ACe_{1-x-y-z}B'_xZr_yB''_zO_3$ (A) at least one sort of Ba and Sr, and B' -- at least one sort of Nd, Sm, and Gd, and B'' -- at least one sort of Pt and Pd, and $0 < x < 0.5$ and $0 < y < 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, however $1 > (x+y+z)$. The catalyst for exhaust gas purification characterized by coming to contain the perovskite mold multiple oxide expressed.

[Claim 2] The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 which has the value of said x, and y and z in the range of $0.05 < x < 0.4$, $0.05 < y < 0.4$, and $0.015 < z < 0.5$.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst for exhaust gas purification which was excellent in the endurance ability in an elevated temperature in more detail about the exhaust gas purification catalyst for purifying the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as car motor.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known by the catalyst which processes exhaust gas, such as an automobile, that the three way component catalyst which made noble metals, such as platinum, support is effective on the support of inorganic oxides, such as an alumina. Moreover, it is known that the catalyst for occlusion reduction type NOx purification which adds the function which carries out occlusion of NOx to the conventional three way component catalyst by lean atmosphere, is made to carry out occlusion of NOx under an oxidizing atmosphere with a high air-fuel ratio (A/F), returns NOx under a reducing atmosphere with a temporary low air-fuel ratio, and purifies exhaust gas is effective.

[0003] However, by the catalyst system which made support, such as an alumina, support noble metals, when a catalyst becomes an elevated temperature, there is a problem which noble metals condense and becomes a hypertrophy particle that the so-called sintering arises, the activity front faces of noble metals decrease in number, and the catalyst engine performance falls.

[0004] Whenever [this catalyst temperature], if it is made to run an automobile at high speed, since an elevated temperature will be reached for a short time, the catalyst which maintains the purification engine performance of exhaust gas, without deteriorating also at an elevated temperature is demanded. Moreover, in connection with the development trend of a high performance engine, this request is much more remarkable. The catalyst for exhaust gas purification which can maintain the purification engine performance, without specifically deteriorating also under the elevated temperature which is 1000 degrees C by which the ambient atmosphere of an oxidizing quality and reducibility is repeated is demanded.

[0005] For this reason, these people have proposed previously the catalyst for exhaust gas purification using the platinum multiple oxide which has the specific chemical structure in JP,10-358,A and JP,10-28864,A. In these platinum multiple oxides, a platinum element is incorporated in the chemical structure of a multiple oxide, and the chemical structure of the specific platinum multiple oxide of a parenthesis is stable also at an elevated temperature. Therefore, the catalyst using this platinum multiple oxide can have the outstanding elevated-temperature endurance ability by maintaining the condition that platinum was distributed in the crystal structure of a multiple oxide also at the elevated temperature.

[0006] Moreover, the catalyst for NOx catalytic reduction which it is known that a specific perovskite mold multiple oxide has the operation which decomposes NOx into N2 and O2, for example, supported the specific perovskite mold multiple oxide to support at JP,5-154384,A, JP,5-184930,A, JP,5-245372,A, and JP,5-261289,A is indicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the above-mentioned platinum multiple oxide needed to improve the endurance ability in an elevated temperature more. Moreover, under the elevated temperature which is 1000 degrees C by which the ambient atmosphere of an oxidizing quality and reducibility is repeated, the conventional perovskite mold multiple oxide had the problem that decomposition arose, and in order to use it for purification of the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as car motor, it needed to raise NOx in exhaust gas, and the rate of purification of HC.

[0008] Therefore, this invention aims at offering the catalyst for exhaust gas purification excellent in endurance ability which is stabilized without deteriorating also under the elevated temperature which is 1000 degrees C by which the ambient atmosphere of an oxidizing quality and reducibility is repeated, and can purify exhaust gas.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is chemical formula: $ACe_{1-x-y-z}B'_xZr_yB''_zO_3$ (A). at least one sort of Ba and Sr, and B' -- at least one sort of Nd, Sm, and Gd, and B'' -- at least one sort of Pt and Pd, and $0 < x < 0.5$ and $0 < y < 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, however $1 > (x+y+z)$. It is attained by the catalyst for exhaust gas purification characterized by coming to contain the perovskite mold multiple oxide expressed.

[0010] This invention uses a cerium (Ce) and a zirconium (Zr) as an indispensable configuration element. At least one sort of alkaline-earth-metal elements chosen from barium (Ba) and strontium (Sr), Neodymium (Nd), samarium (Sm), and at least one sort of rare earth metal elements chosen from the gadolinium (Gd), And it is the catalyst for exhaust gas purification excellent in the endurance ability under the elevated temperature which comes to contain the perovskite mold multiple oxide which uses as a configuration element at least one sort of noble-metals elements chosen from platinum (Pt) and palladium (Pd).

[0011] Although such a specific perovskite mold multiple oxide of the reason for having high endurance ability is not necessarily clear, this invention person guesses as follows. It is thought that Ce does so the operation which mitigates the range of fluctuation of the oxidizing quality and reducibility while the ambient atmosphere of an oxidizing quality and reducibility is repeated, since it has the oxygen storage engine performance as a property of itself. And with the perovskite mold multiple oxide of this invention, since Pt or Pd exists in the same crystal unit as Ce, this operation is effectively committed to Pt or Pd, and it is thought that sintering of Pt which ambient atmosphere fluctuation of an oxidizing quality and reducibility brings about, or Pd is mitigated.

[0012] Nd, Sm, or Gd is permuting a part of Ce of B site of a perovskite mold multiple oxide, and is considered to, raise the oxygen ion conductivity of a perovskite mold multiple oxide on the whole. Therefore, migration of oxygen is promoted between a controlled atmosphere and a perovskite mold multiple oxide crystal, the oxygen storage engine performance of Ce is raised further, and above Pt or sintering control of Pd is considered to become much more effective.

[0013] Zr is considered that it is that Zr permutes a part of crystal lattice, raises the stability of the crystal structure, and raises the thermal resistance in the inside where the ambient atmosphere of an oxidizing quality and reducibility is repeated since the oxide has thermal resistance high originally. It is thought that Pt or Pd offers the catalytic activity over exhaust gas purification as an original property.

[0014] It is thought that the catalytic activity by the oxygen ion conductivity by such Nd etc., the thermal resistance by Zr, Pt, etc. has the optimal range on a presentation which is limited to a perovskite mold multiple oxide by this invention in order to be discovered by permuting a part of Ce of B site of a perovskite mold multiple oxide.

[0015] In the perovskite mold multiple oxide expressed with chemical formula: $ACe_{1-x-y-z}B'_xZr_yB''_zO_3$ as optimal range on this presentation It is $0.05 < x < 0.3$ more preferably. $0 < x < 0.5$ -- it is -- desirable -- $0.05 < x < 0.4$ -- $0 < y < 0.5$ -- it is -- desirable -- $0.05 < y < 0.4$ -- more -- desirable -- $0.1 < y < 0.25$ -- it is -- $0 < z \leq 0.5$ -- it is -- desirable -- $0.15 < z < 0.5$ -- it is $0.1 < z < 0.4$ more preferably.

[0016]

[Embodiment of the Invention] The above-mentioned chemical formula: $ACe_{1-x-y-z}B'_xZr_yB''_zO_3$ (A) at least one sort of Ba and Sr, and B' -- at least one sort of Nd, Sm, and Gd, and B'' -- at least one sort of Pt and Pd, and $0 < x < 0.5$ and $0 < y < 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, however $1 > (x+y+z)$. The perovskite mold multiple oxide expressed can be manufactured by various kinds of approaches. For example, organic compounds, such as inorganic compounds, such as a nitrate of the elements Ba, Sr, Ce, Nd, Sm, Gd, Zr, Pt, and Pd contained in the above-mentioned perovskite mold multiple oxide and a carbonate, or an alkoxide, and acetylacetonate, can be mixed at a predetermined rate, and it can manufacture by subsequently calcinating at the temperature of 600-1100 degrees C under an atmospheric-air ambient atmosphere.

[0017] the water solution which predetermined comes out of the above-mentioned inorganic compound comparatively, and contains is created preferably, the alcoholic solution which subsequently adjusts pH of a water solution by addition of ammonia etc., prepares a sludge, or predetermined comes out of the above-mentioned organic compound comparatively, and contains is created, subsequently water is added, and a sludge is prepared by hydrolysis -- like -- a precursor is prepared through a solution, subsequently these precursors are calcinated, and a perovskite mold multiple oxide is manufactured. It is because the perovskite mold multiple oxide of a uniform presentation is easy to be obtained by minding such a solution.

[0018] As occasion demands, the obtained perovskite mold multiple oxide can perform crushing or grinding, can adjust grain size, and it can be used for it as a catalyst for exhaust gas purification excellent in elevated-temperature endurance ability. In order to use such a catalyst for exhaust gas purification as a general honeycomb mold catalyst, it is possible by supporting the powder of the above-mentioned perovskite mold multiple oxide with the usual method with a wash coat etc. on a honeycomb base material. Hereafter, an example explains this invention more concretely.

[0019]

[Example] Barium nitrate [of 124.38g of examples / 2 and Ba (NO₃) 24.306g] cerium-nitrate Ce(NO₃) 3.6H₂O, Nitric-acid 4.211g gadolinium Gd(NO₃) 3.6H₂O, 4.9866g oxy-zirconium-nitrate ZrO(NO₃) 2.2H₂O, Using 4.8326g chloroplatinic acid H₂PtCl₆.6H₂O as a raw material, these were added to 750g ion exchange water, and it stirred for 1 hour, and the water solution of these raw materials was created, and in this water solution, 15g of aqueous ammonia solutions was added 28%, and it stirred for 2 hours. The obtained sludge was dried in the 120-degree C atmospheric-air ambient atmosphere for 12 hours, and, subsequently temporary quenching was carried out in the 300-degree C atmospheric-air ambient atmosphere for 1 hour. This powder that carried out temporary quenching is ground, and, subsequently it calcinates in a 700-degree C atmospheric-air ambient atmosphere for 5 hours, and is BaCe_{0.6}Gd_{0.1}Zr_{0.2}Pt 0.1O₃. The powder of the perovskite mold multiple oxide which has a presentation was obtained.

[0020] It is BaCe_{0.6}Sm_{0.1}Zr_{0.2}Pt 0.1O₃ like an example 1 except having replaced with nitric-acid gadolinium Gd (NO₃) of 24.211g of examples 3.6H₂O, and having used 4.5336g nitric-acid samarium Sm(NO₃)3.6H₂O as a raw material. The powder of the perovskite mold multiple oxide which has a presentation was obtained.

[0021] It is BaCe_{0.6}Nd_{0.1}Zr_{0.2}Pt 0.1O₃ like an example 1 except having replaced with nitric-acid gadolinium Gd (NO₃) of 34.211g of examples 3.6H₂O, and having used 4.0895g nitric-acid neodymium Nd(NO₃)3.6H₂O as a raw material. The powder of the perovskite mold multiple oxide which has a presentation was obtained.

[0022] It is BaCe_{0.6}Nd_{0.1}Zr_{0.2}Pd 0.1O₃ like an example 3 except having replaced with chloroplatinic acid [of 44.8326g of examples] H₂PtCl₆.6H₂O, and having used 2.15g palladium nitrate Pd (NO₃)₃ as a raw material. The powder of the perovskite mold multiple oxide which has a presentation was obtained.

[0023] It is BaCe_{0.6}Nd_{0.1}Zr_{0.2}Pt_{0.075}Pd 0.025O₃ like an example 3 except having replaced with chloroplatinic acid [of 54.8326g of examples] H₂PtCl₆.6H₂O, and having used 3.6245g chloroplatinic acid H₂PtCl₆.6H₂O and 0.5375g palladium nitrate Pd (NO₃)₃ as a raw material. The powder of the perovskite mold multiple oxide which has a presentation was obtained.

[0024] The powder of the multiple oxide which has the presentation of Ba₄PtO₆ like an example 1 was obtained except having used barium nitrate [of 197.52g of examples of a comparison / 2 and Ba (NO₃) 4.8326g] chloroplatinic acid H₂PtCl₆.6H₂O as a raw material.

[0025] The powder of the perovskite mold multiple oxide which has the presentation of BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Pt 0.2O₃ like an example 1 was obtained except having used a barium nitrate [of 224.38g of examples of a comparison / 2 and Ba (NO₃) 24.306g] cerium-nitrate Ce(NO₃) 3.6H₂O, a 4.9866g oxy-zirconium-nitrate ZrO(NO₃) 2.2H₂O, and 9.6652g chloroplatinic acid H₂PtCl₆.6H₂O as a raw material.

[0026] The powder of the perovskite mold multiple oxide which has the presentation of BaCe_{0.8}Nd_{0.1}Pt 0.1O₃ like an example 1 was obtained except having used a barium nitrate [of 324.38g of examples of a comparison / 2 and Ba (NO₃) 32.408g] cerium-nitrate Ce(NO₃) 3.6H₂O, a 4.0895g nitric-acid neodymium Nd(NO₃) 3.6H₂O, and 4.8326g chloroplatinic acid H₂PtCl₆.6H₂O as a raw material.

[0027] The powder of the perovskite mold multiple oxide which has the presentation of BaCe_{0.7}Zr_{0.2}Nd 0.1O₃ like an example 1 was obtained except having used a barium nitrate [of 424.38g of examples of a comparison / 2 and Ba (NO₃) 28.357g] cerium-nitrate Ce(NO₃) 3.6H₂O, a 4.9866g oxy-zirconium-nitrate ZrO(NO₃) 2.2H₂O, and 4.0895g nitric-acid neodymium Nd(NO₃)3.6H₂O as a raw material.

[0028] Other examples 1-5 and examples 1-4 of a comparison of the example above of a perovskite mold multiple oxide give the example for the typical example from which an element differs near the optimal presentation of a perovskite mold multiple oxide, and a comparison. In order to grasp the effectiveness by a presentation besides these examples being different, the rate was changed, the same raw material as having used in the example was used, the various perovskite mold multiple oxides with which x differs from y and z were manufactured, it combined with the above-mentioned example, and the trial was presented.

[0029] - Durable processing - Pressing of the various above-mentioned multiple oxides was carried out, respectively, and subsequently it ground and was made the shape of a grain with a diameter of 1-3mm. Each obtained granular object has been arranged to the durable processor of an ordinary pressure circulation type, and durable processing of 5 hours was performed at 1000 degrees C as a part for total capacity/of 5l. under the fluctuation ambient atmosphere of the model exhaust gas which shows a presentation to the following where the ratio of air/fuel (A/F) changes 14 and 16 for for [every] 1 minute.

[0030] gas presentation [of A/F-14]: -- gas presentation [of 72.99%N₂+14.5%CO₂+1.2%CO+0.005%SO₂+0.08% C₃H₆+1.13%O₂+0.1%NO+10%H₂ OA/F=16]: -- 2+0.057% C₃of 72.98%N₂+14.5%CO₂+0.1%CO+0.005%SO₂H₆+2.26%

O₂+0.1%NO+10%H₂O [0031] - Exhaust gas purification performance test - The 2g granular object was put into exhaust gas purification performance-measurement equipment, respectively, using each perovskite mold multiple oxide of the back before carrying out the above-mentioned durable processing as a catalyst for exhaust gas purification, circulating the model exhaust gas of the presentation shown below as a part for total capacity/of

15l., whenever [catalyst temperature] was changed and NO and the rate of purification of C₃H₆ were measured.

[0032] gas presentation [for evaluation] (A/F=14.5): -- rate = [(close gas concentration-appearance gas concentration) / close gas concentration] of 79.23%N₂+10%CO₂+0.2%CO+0.07%C₃H₆+0.3%O₂+0.2%NO+10% H₂ONox purification x100 -- this result It considers as purification temperature (whenever [catalyst temperature / which purifies NO or C₃H₆ 50%]) 50%, and it collects into Table 1 and drawing 3 -5, and is shown.

[0033] - About the powder of each perovskite mold multiple oxide obtained in the powder X diffraction (XRD) evaluation-example 3 and the example 1 of a comparison, a XRD chart before and after carrying out durable processing is shown in drawing 1 and drawing 2 , respectively. Moreover, the structure survival rate was searched for by the area of the spectrum in which the highest peak is shown on a XRD chart to proportion.

[0034] - Result - (1) When change which appears in the XRD chart the durability front of the powder of an example 3 and the example 1 of a comparison and after durability is compared from the XRD chart shown in stability drawing 1 and drawing 2 of a crystal structure, in the example 3, it turns out to change hardly being seen that a remarkable change has arisen in the example 1 of a comparison. Moreover, although the change on a gestalt was not looked at by the powder particle of an example 3 before and after durable processing when the powder particle of an example 3 and the example 1 of a comparison was observed with the transmission electron microscope, the deposit of Pt particle by sintering was observed by the powder particle of the example 1 of a comparison after durable processing.

[0035] Moreover, it turns out that the structural stability of a perovskite mold multiple oxide becomes high as the amount of Zr contained in a perovskite mold multiple oxide increases from drawing 4 . These things show that the perovskite mold multiple oxide specified by this invention has high endurance ability, and existence of Zr contributes to this endurance ability.

[0036] (2) NO in durable processing order and 50% purification temperature of C₃H₆ are collectively shown in the elevated-temperature endurance ability table 1 about each catalyst of examples 1-5 and the examples 1-4 of a comparison. These results show that there is a difference remarkable in NO after durable processing and the purification engine performance of C₃H₆ in an example and the example of a comparison.

[0037] (3) Optimal range drawing 3 of x values shows that NO and the purification engine performance of C₃H₆ improve, and the optimal range is in x values by permuting a part of Ce of B site of a perovskite mold multiple oxide by Gd. It is thought that the optimal range has the effectiveness of this improvement in the purification engine performance in x values since the amount of Ce(s) will decrease and the oxygen storage engine performance will fall if it is because oxygen ion conductivity is raised by permuting a part of Ce by Gd and this amount of permutations increases by one side.

[0038] (4) Optimal range drawing 4 of y value shows that the purification engine performance of C₃H₆ improves, and the optimal range is in y value by permuting a part of Ce of B site of a perovskite mold multiple oxide by Zr. It is thought that the optimal range has the effectiveness of this improvement in the purification engine performance in y value since the amount of Ce(s) will decrease and the oxygen storage engine performance will fall if it is because the endurance ability which Zr originally has by permuting a part of Ce by Zr is demonstrated and this amount of permutations increases by one side.

[0039] (5) Although NO and the purification engine performance of optimal range drawing 5 of z value of C₃H₆ improve by permuting a part of Ce of B site of a perovskite mold multiple oxide by Pt, it is shown that the effectiveness by the increment in the amount of Pt(s) is saturated with fixed level. It is thought that a fixed limitation has the effectiveness of this improvement in the purification engine performance in the effectiveness of the improvement in the engine performance since the amount of Ce(s) will decrease and the oxygen storage engine performance will fall if it is because the purification engine performance which Pt originally has by permuting a part of Ce by Pt is demonstrated and this amount of permutations increases by one side. Moreover, drawing 5 also specifies the effectiveness of this invention that the high exhaust gas purification engine performance is discovered also in comparatively few presentation fields of Pt and that the amount of Pt(s) may be reduced.

[0040] (6) In this way, by this invention, although the catalyst for exhaust gas purification which has high endurance ability by using a specific perovskite mold multiple oxide is offered, it is thought that it has the optimal range on a presentation which is limited to this perovskite mold multiple oxide by this invention since this endurance ability is brought about by the balance of the oxygen storage engine performance, oxygen ion conductivity, the stability of a crystal structure, and catalytic activity.

[0041]

[Table 1]

表 1. 50%浄化温度 ℃

			耐久前		耐久後	
			C ₃ H ₆	NO	C ₃ H ₆	NO
実施例	1	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Gd _{0.1} Pt _{0.1} O ₃	326	349	329	352
	2	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Sm _{0.1} Pt _{0.1} O ₃	329	355	330	354
	3	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Nd _{0.1} Pt _{0.1} O ₃	334	364	334	360
	4	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Nd _{0.1} Pd _{0.1} O ₃	336	358	342	365
	5	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Nd _{0.1} Pt _{0.075} Pd _{0.025} O ₃	313	352	322	354
比較例	1	Ba ₄ PtO ₆	399	388	467	471
	2	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Pt _{0.2} O ₃	368	399	374	404
	3	BaCe _{0.6} Nd _{0.1} Pt _{0.1} O ₃	334	358	458	491
	4	BaCe _{0.7} Zr _{0.2} Nd _{0.1} O ₃	442	462	483	499

[0042]
[Effect of the Invention] The catalyst excellent in the endurance ability which can maintain the catalyst engine performance, without deteriorating also at the high temperature to which whenever [catalyst temperature] exceeds 1000 degrees C can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the XRD chart which compared perovskite mold multiple oxide's of this invention durable processing order.

[Drawing 2] It is the XRD chart which compared perovskite mold multiple oxide's of example of comparison durable processing order.

[Drawing 3] It is the graph which shows fluctuation of the catalyst purification engine performance when changing x values.

[Drawing 4] It is the graph which shows fluctuation of the catalyst purification engine performance when changing y value.

[Drawing 5] It is the graph which shows fluctuation of the catalyst purification engine performance when changing z value.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-204955
(P2002-204955A)

(43)公開日 平成14年7月23日(2002.7.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 0 1 J 23/58	Z A B	B 0 1 J 23/58	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		B 0 1 D 53/36	1 0 2 B 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-2575(P2001-2575)

(22)出願日 平成13年1月10日(2001.1.10)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 久野 央志

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

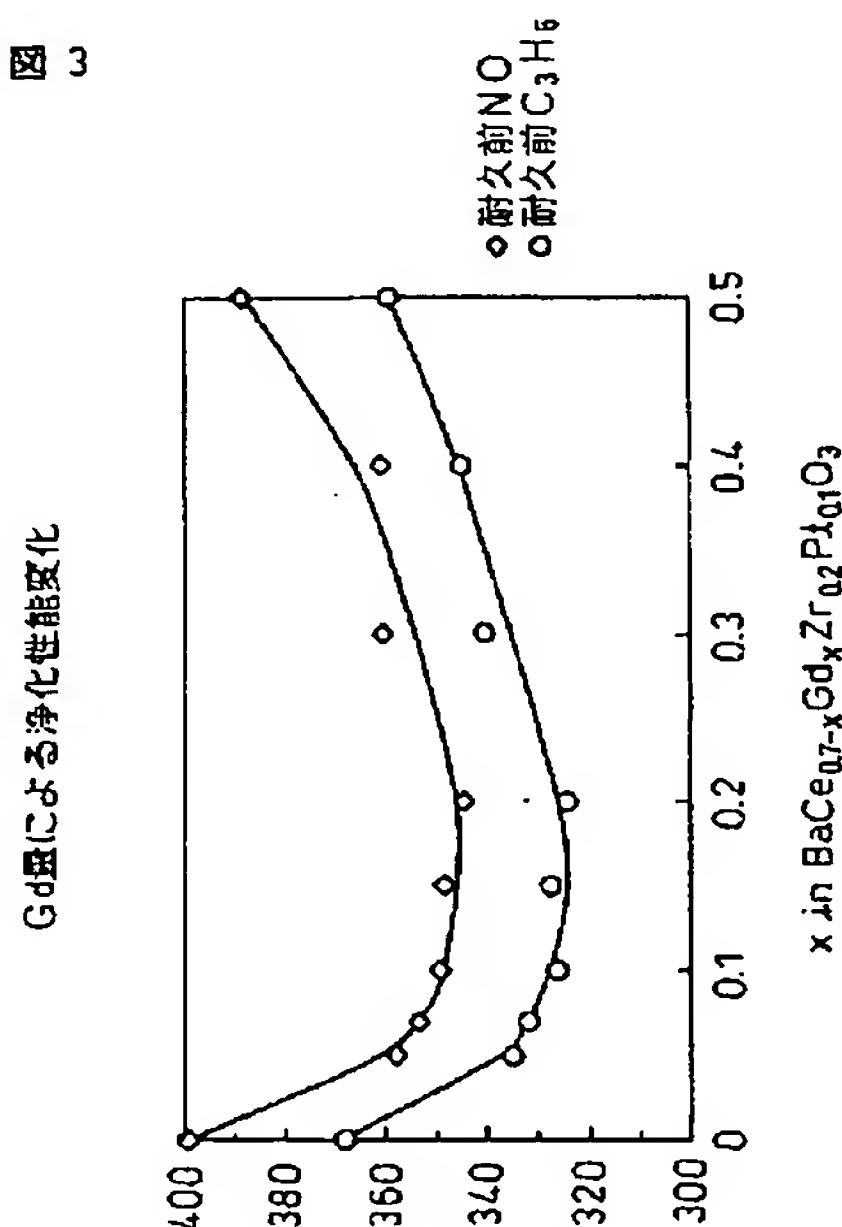
(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【課題】 酸化性と還元性の雰囲気が繰り返される1000℃の高温下でも劣化せずに安定して排気ガスを浄化することができる、耐久性能に優れた排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 化学式： $A\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{B}'_x\text{Zr}_y\text{B}''_z\text{O}_3$ 、(Aは、BaとSrの少なくとも1種、B'は、Nd、Sm、及びGdの少なくとも1種、B''は、PtとPdの少なくとも1種、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$)で表されるペロブスカイト型複合酸化物を含んでなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。好ましくは、x、y、及びzの値が、 $0.05 < x < 0.4$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.015 < z < 0.5$ の範囲にある。

図 3



(1) 発明の名称

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式： $ACe_{1-x-y-z}B'_xZr_yB''_zO_3$ （Aは、BaとSrの少なくとも1種、B'は、Nd、Sm、及びGdの少なくとも1種、B''は、PtとPdの少なくとも1種、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、但し $1 > (x+y+z)$ 。）で表されるペロブスカイト型複合酸化物を含んでなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記x、y、及びzの値が、 $0.05 < x < 0.4$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 及び $0.015 < z < 0.5$ の範囲にある請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化するための排気ガス浄化触媒に関し、より詳しくは、高温での耐久性に優れた排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等の排気ガスを処理する触媒には、アルミナ等の無機酸化物の担体上に白金等の貴金属を担持させた三元触媒が有効であることが知られている。また、従来の三元触媒にリーン雰囲気下で NO_x を吸蔵する機能を付加し、空燃比（A/F）が高い酸化性雰囲気下で NO_x を吸蔵させ、一時的な空燃比が低い還元性雰囲気下で NO_x を還元して排気ガスを浄化する吸蔵還元型 NO_x 浄化用触媒が有効であることが知られている。

【0003】しかるに、アルミナ等の担体に貴金属を担持させた触媒系では、触媒が高温になると貴金属が凝集して肥大粒子になる、いわゆるシンタリングが生じ、貴金属の活性表面が減少して触媒性能が低下するという問題がある。

【0004】この触媒温度は、自動車を高速で走行させると、短時間で高温に達するため、高温でも劣化せずに排気ガスの浄化性能を維持する触媒が要請されている。また、高性能エンジンの開発動向に伴い、かかる要請は一層顕著になっている。具体的には、酸化性と還元性の雰囲気下が繰り返される $1000^\circ C$ の高温下でも劣化せずに浄化性能を維持することができる排気ガス浄化用触媒が要請されている。

【0005】このため、本出願人は、先に特開平10-358号、特開平10-28864号において、特定の化学構造を有する白金複合酸化物を用いた排気ガス浄化用触媒を提案している。これらの白金複合酸化物においては、白金元素が複合酸化物の化学構造の中に取り込まれ、かつこの特定の白金複合酸化物の化学構造は高温でも安定である。したがって、かかる白金複合酸化物を用いた触媒は、高温でも白金が複合酸化物の結晶構造内に分配された状態を維持することにより、優れた高温耐久

性能を有することができる。

【0006】また、特定のペロブスカイト型複合酸化物は NO_x を N_2 と O_2 に分解する作用を有することが知られており、例えば、特開平5-154384号公報、特開平5-184930号公報、特開平5-245372号公報、特開平5-261289号公報に、特定のペロブスカイト型複合酸化物を担体に担持した NO_x 接触還元用触媒が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の白金複合酸化物は、高温での耐久性能をより改良する必要があった。また、従来のペロブスカイト型複合酸化物は、酸化性と還元性の雰囲気下が繰り返される $1000^\circ C$ の高温下では、分解が生じるという問題があり、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスの浄化に使用するためには、排気ガス中の NO_x 、HCの浄化率を高める必要もあった。

【0008】したがって、本発明は、酸化性と還元性の雰囲気下が繰り返される $1000^\circ C$ の高温下でも劣化せずに安定して排気ガスを浄化することができる、耐久性能に優れた排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、化学式： $ACe_{1-x-y-z}B'_xZr_yB''_zO_3$ （Aは、BaとSrの少なくとも1種、B'は、Nd、Sm、及びGdの少なくとも1種、B''は、PtとPdの少なくとも1種、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、但し $1 > (x+y+z)$ 。）で表されるペロブスカイト型複合酸化物を含んでなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。

【0010】本発明は、セリウム（Ce）とジルコニウム（Zr）を必須の構成元素とし、バリウム（Ba）とストロンチウム（Sr）から選択された少なくとも1種のアルカリ土類金属元素、ネオジム（Nd）、サマリウム（Sm）、及びガドリニウム（Gd）から選択された少なくとも1種の希土類金属元素、及び白金（Pt）とパラジウム（Pd）から選択された少なくとも1種の貴金属元素を構成元素とするペロブスカイト型複合酸化物を含んでなる、高温下の耐久性能に優れた排気ガス浄化用触媒である。

【0011】こうした特定のペロブスカイト型複合酸化物が高い耐久性能を有する理由は、必ずしも明らかではないが、本発明者は次のように推察する。Ceは、それ自身の性質として酸素貯蔵性能を有するため、酸化性と還元性の雰囲気下が繰り返される中で、その酸化性と還元性の変動幅を軽減する作用を奏すると考えられる。そして、本発明のペロブスカイト型複合酸化物では、Pt又はPdは、Ceと同じ結晶単位の中に存在するため、この作用は、Pt又はPdに対して効果的に働き、酸化性

と還元性の雰囲気変動がもたらすPt又はPdのシンタリングが軽減されるものと考えられる。

【0012】Nd、Sm、又はGdは、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトのCeを一部置換することで、ペロブスカイト型複合酸化物の酸素イオン伝導性を全体的に高めると考えられる。したがって、雰囲気ガスとペロブスカイト型複合酸化物結晶の間で酸素の移動が促進され、Ceの酸素貯蔵性能がさらに高められ、上記のPt又はPdのシンタリング抑制が一層効果的になるものと考えられる。

【0013】Zrは、その酸化物は本来高い耐熱性を有することから、Zrが結晶格子の一部を置換することで、結晶構造の安定性を高め、酸化性と還元性の雰囲気循環が繰り返される中での耐熱性を高めるものと考えられる。Pt又はPdは、本来の性質として排気ガス浄化に対する触媒活性を提供するものと考えられる。

【0014】このようなNd等による酸素イオン伝導性、Zrによる耐熱性、Pt等による触媒活性は、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトのCeを一部置換することにより発現するため、ペロブスカイト型複合酸化物には、本発明で限定するような組成上の最適な範囲があるものと考えられる。

【0015】この組成上の最適範囲としては、化学式： $ACe_{1-x-y-z}B'_xZr_yB''_zO_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物において、 $0 < x < 0.5$ であり、好ましくは $0.05 < x < 0.4$ 、より好ましくは $0.05 < x < 0.3$ であり、 $0 < y < 0.5$ であり、好ましくは $0.05 < y < 0.4$ 、より好ましくは $0.1 < y < 0.25$ であり、 $0 < z \leq 0.5$ であり、好ましくは $0.15 < z < 0.5$ 、より好ましくは $0.1 < z < 0.4$ である。

【0016】

【発明の実施の形態】上記の化学式： $ACe_{1-x-y-z}B'_xZr_yB''_zO_3$ （Aは、BaとSrの少なくとも1種、B'は、Nd、Sm、及びGdの少なくとも1種、B''は、PtとPdの少なくとも1種、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、但し $1 > (x + y + z)$ 。）で表されるペロブスカイト型複合酸化物は、各種の方法によって製造することができる。例えば、上記のペロブスカイト型複合酸化物に含まれる元素Ba、Sr、Ce、Nd、Sm、Gd、Zr、Pt、Pdの硝酸塩、炭酸塩等の無機化合物、又はアルコキシド、アセチルアセトナト等の有機化合物を所定の割合で混合し、次いで大気雰囲気下で600～1100℃の温度で焼成することにより製造することができる。

【0017】好ましくは、上記の無機化合物を所定の割合で含む水溶液を作成し、次いでアンモニア等の添加によって水溶液のpHを調節して析出物を調製する、又は上記の有機化合物を所定の割合で含むアルコール溶液を作成し、次いで水を添加して加水分解により析出物を調

製するといったような、溶液を介して前駆体を調製し、次いでこれらの前駆体を焼成してペロブスカイト型複合酸化物を製造する。こうした溶液を介することで、均一な組成のペロブスカイト型複合酸化物が得られ易いためである。

【0018】得られたペロブスカイト型複合酸化物は、必要により、破碎又は粉碎等を行って粒度を調整し、高温耐久性に優れた排気ガス浄化用触媒として使用することができる。こうした排気ガス浄化用触媒を一般的なハニカム型触媒として使用するには、通常の仕方でハニカム基材上に上記のペロブスカイト型複合酸化物の粉末をウオッシュコート等により担持することで可能である。以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

【0019】

【実施例】実施例1

24.38gの硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、24.306gの硝酸セリウム $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、4.211gの硝酸ガドリニウム $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、4.9866gのオキシ硝酸ジルコニウム $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、4.8326gの塩化白金酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を原料として用い、これらを750gのイオン交換水に添加し、1時間攪拌してこれらの原料の水溶液を作成し、この水溶液に28%アンモニア水溶液を15g添加し、2時間攪拌した。得られた析出物を120℃の大気雰囲気中で12時間乾燥し、次いで300℃の大気雰囲気中で1時間仮焼した。この仮焼した粉末を粉碎し、次いで700℃の大気雰囲気中で5時間焼成して $BaCe_{0.6}Gd_{0.1}Zr_{0.2}Pt_{0.1}O_3$ の組成を有するペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

【0020】実施例2

4.211gの硝酸ガドリニウム $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ に代えて4.5336gの硝酸サマリウム $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を原料として用いた以外は実施例1と同様にして $BaCe_{0.6}Sm_{0.1}Zr_{0.2}Pt_{0.1}O_3$ の組成を有するペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

【0021】実施例3

4.211gの硝酸ガドリニウム $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ に代えて4.0895gの硝酸ネオジム $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を原料として用いた以外は実施例1と同様にして $BaCe_{0.6}Nd_{0.1}Zr_{0.2}Pt_{0.1}O_3$ の組成を有するペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

【0022】実施例4

4.8326gの塩化白金酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ に代えて2.15gの硝酸パラジウム $Pd(NO_3)_2$ を原料として用いた以外は実施例3と同様にして $BaCe_{0.6}Nd_{0.1}Zr_{0.2}Pd_{0.1}O_3$ の組成を有するペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

【0023】実施例5

4.8326gの塩化白金酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ に

代えて3.6245gの塩化白金酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ と0.5375gの硝酸パラジウム $Pd(NO_3)_2$ を原料として用いた以外は実施例3と同様にして $BaCe_{0.8}Nd_{0.1}Zr_{0.1}Pt_{0.005}Pd_{0.005}O_3$ の組成を有するペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

【0024】比較例1

97.52gの硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、4.8326gの塩化白金酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を原料として用いた以外は実施例1と同様にして $BaPtO_3$ の組成を有する複合酸化物の粉末を得た。

【0025】比較例2

24.38gの硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、24.306gの硝酸セリウム $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、4.9866gのオキシ硝酸ジルコニウム $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、9.6652gの塩化白金酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を原料として用いた以外は実施例1と同様にして $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Pt_{0.1}O_3$ の組成を有するペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

【0026】比較例3

24.38gの硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、32.408gの硝酸セリウム $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、4.0895gの硝酸ネオジム $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、4.8326gの塩化白金酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を原料として用いた以外は実施例1と同様にして $BaCe_{0.8}Nd_{0.1}Pt_{0.1}O_3$ の組成を有するペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

【0027】比較例4

24.38gの硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、28.357gの硝酸セリウム $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、4.9866gのオキシ硝酸ジルコニウム $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、4.0895gの硝酸ネオジム $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を原料として用いた以外は実施例1と同様にして $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Nd_{0.1}O_3$ の組成を有するペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

【0028】その他のペロブスカイト型複合酸化物の例
上記の実施例1～5と比較例1～4は、ペロブスカイト型複合酸化物の最適組成の付近で元素の異なる典型的な例、及び比較のための例を挙げたものである。これらの例の他、組成が異なることによる効果を把握するため、実施例で用いたのと同じ原料を割合を変えて用い、x、y、zの異なる種々のペロブスカイト型複合酸化物を製造し、上記の例と併せて試験に供した。

【0029】-耐久処理-

上記の各種複合酸化物をそれぞれ加圧成形し、次いで粉碎して直径1～3mmの粒状にした。得られた各粒状物を常圧流通式の耐久処理装置に配置し、空気/燃料(A/F)の比が14と16を1分間ごとに交替する、下記に組成を示すモデル排気ガスの変動雰囲気下で、全ガス量5リットル/分として1000℃で5時間の耐久処理を行った。

【0030】A/F=14のガス組成：

72.99% N_2 +14.5% CO_2 +1.2% CO +0.005% SO_2 +0.08% C_3H_8 +1.13% O_2 +0.1% NO +10% H_2O

A/F=16のガス組成：

72.98% N_2 +14.5% CO_2 +0.1% CO +0.005% SO_2 +0.057% C_3H_8 +2.26% O_2 +0.1% NO +10% H_2O

【0031】-排気ガス浄化性能試験-

10 上記の耐久処理をする前と後の各ペロブスカイト型複合酸化物を排気ガス浄化用触媒として用い、それぞれ2gの粒状物を排気ガス浄化性能測定装置に入れ、下記に示す組成のモデル排気ガスを全ガス量15リットル/分として流通させながら、触媒温度を変化させて、 NO と C_3H_8 の浄化率を測定した。

【0032】評価用のガス組成(A/F=14.5)：

79.23% N_2 +10% CO_2 +0.2% CO +0.07% C_3H_8 +0.3% O_2 +0.2% NO +10% H_2O
 NO_x 浄化率=[(入ガス濃度-出ガス濃度)÷入ガス濃度]×100

20 この結果を50%浄化温度(NO 又は C_3H_8 を50%浄化する触媒温度)として表1、及び図3～5にまとめて示す。

【0033】-粉末X線回折(XRD)評価-

実施例3と比較例1で得られたそれぞれのペロブスカイト型複合酸化物の粉末について、耐久処理をする前後のXRDチャートをそれぞれ図1と図2に示す。また、XRDチャート上で最高ピークを示すスペクトルの面積から、比例計算により構造残存率を求めた。

【0034】-結果より-

(1) 結晶構造の安定性

図1と図2に示したXRDチャートから、実施例3と比較例1の粉末の耐久前と耐久後のXRDチャートに現れる変化を比較すると、実施例3では殆ど変化が見られないのに対し、比較例1ではかなりの変化が生じていることが分かる。また、透過型電子顕微鏡で実施例3と比較例1の粉末粒子を観察したところ、実施例3の粉末粒子には、耐久処理の前後で形態上の変化は見られなかったが、耐久処理後の比較例1の粉末粒子には、シンタリングによるPt粒子の析出が観察された。

【0035】また、図4から、ペロブスカイト型複合酸化物に含まれるZrの量が増すにつれて、ペロブスカイト型複合酸化物の構造安定性が高くなることが分かる。これらのことから、本発明で特定するペロブスカイト型複合酸化物は高い耐久性能を有し、この耐久性能にはZrの存在が寄与することが分かる。

【0036】(2) 高温耐久性能

表1に、実施例1～5と比較例1～4の各触媒について、耐久処理の前後での NO と C_3H_8 の50%浄化温度をまとめて示す。これらの結果から、実施例と比較例と

では、耐久処理後のNOとC₃H₆の浄化性能に顕著な差があることが分かる。

【0037】(3) x 値の最適範囲

図3は、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトのCeの一部をGdで置換することによりNOとC₃H₆の浄化性能が向上し、x値に最適範囲があることを示している。この浄化性能向上の効果は、Ceの一部をGdで置換することにより、酸素イオン伝導性が高められるためであり、一方でこの置換量が増すとCe量が減少して酸素貯蔵性能が低下するため、x値に最適範囲があると考えられる。

【0038】(4) y 値の最適範囲

図4は、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトのCeの一部をZrで置換することによりC₃H₆の浄化性能が向上し、y値に最適範囲があることを示している。この浄化性能向上の効果は、Ceの一部をZrで置換することにより、Zrの本来有する耐久性能が発揮されるためであり、一方でこの置換量が増すとCe量が減少して酸素貯蔵性能が低下するため、y値に最適範囲があると考えられる。

【0039】(5) z 値の最適範囲

表1. 50%浄化温度 ℃

			耐久前		耐久後	
			C ₃ H ₆	NO	C ₃ H ₆	NO
実施例	1	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Gd _{0.1} Pt _{0.1} O ₃	326	349	329	352
	2	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Sm _{0.1} Pt _{0.1} O ₃	329	355	330	354
	3	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Nd _{0.1} Pt _{0.1} O ₃	334	364	334	360
	4	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Nd _{0.1} Pd _{0.1} O ₃	336	358	342	365
	5	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Nd _{0.1} Pt _{0.075} Pd _{0.025} O ₃	313	352	322	354
比較例	1	Ba ₂ PtO ₆	399	388	467	471
	2	BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Pt _{0.2} O ₃	388	399	374	404
	3	BaCe _{0.6} Nd _{0.1} Pt _{0.1} O ₃	334	358	458	491
	4	BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Nd _{0.1} O ₃	442	462	483	499

【0042】

【発明の効果】触媒温度が1000℃を超える高い温度でも劣化せずに触媒性能を維持することができる耐久性に優れた触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のペロブスカイト型複合酸化物の耐久処理の前後を比較したXRDチャートである。

【図2】比較例のペロブスカイト型複合酸化物の耐久処

* 図5は、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトのCeの一部をPtで置換することによりNOとC₃H₆の浄化性能が向上するが、Pt量の増加による効果は一定のレベルで飽和することを示している。この浄化性能向上の効果は、Ceの一部をPtで置換することにより、Ptの本来有する浄化性能が発揮されるためであり、一方でこの置換量が増すとCe量が減少して酸素貯蔵性能が低下するため、性能向上の効果に一定の限界があると考えられる。また、図5は、Ptの比較的少ない組成領域でも高い排気ガス浄化性能が発現するといった、Pt量を低減させ得る本発明の効果もまた明示している。

【0040】(6) このように、本発明では、特定のペロブスカイト型複合酸化物を用いることによって高い耐久性能を有する排気ガス浄化用触媒を提供するものであるが、この耐久性能は、酸素貯蔵性能、酸素イオン伝導性、結晶構造の安定性、及び触媒活性のバランスによってもたらされるため、かかるペロブスカイト型複合酸化物には、本発明で限定するような組成上の最適な範囲があるものと考えられる。

【0041】

* 【表1】

理の前後を比較したXRDチャートである。

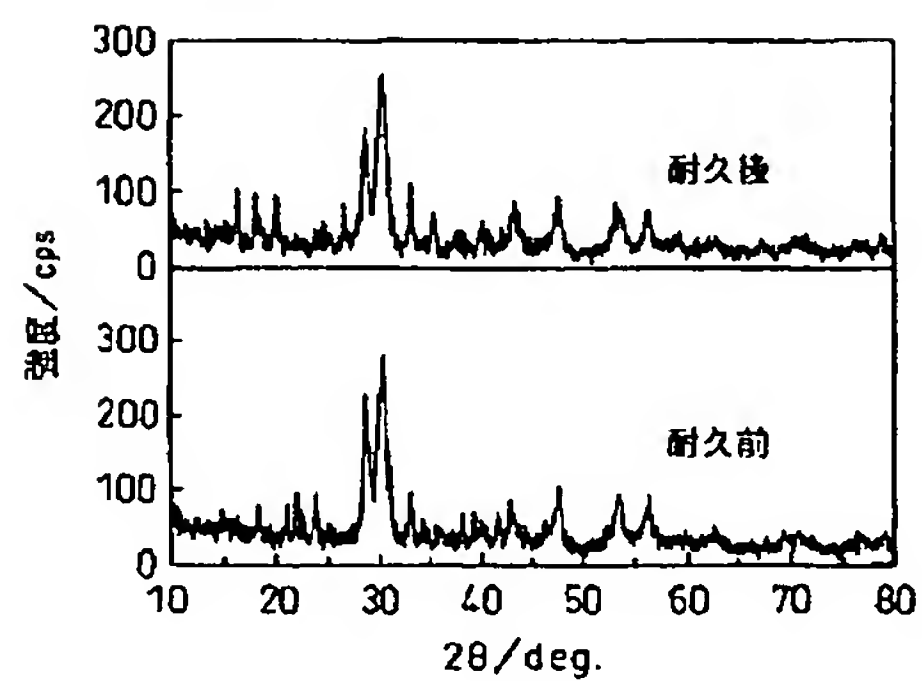
【図3】x値を変化させたときの触媒浄化性能の変動を示すグラフである。

【図4】y値を変化させたときの触媒浄化性能の変動を示すグラフである。

【図5】z値を変化させたときの触媒浄化性能の変動を示すグラフである。

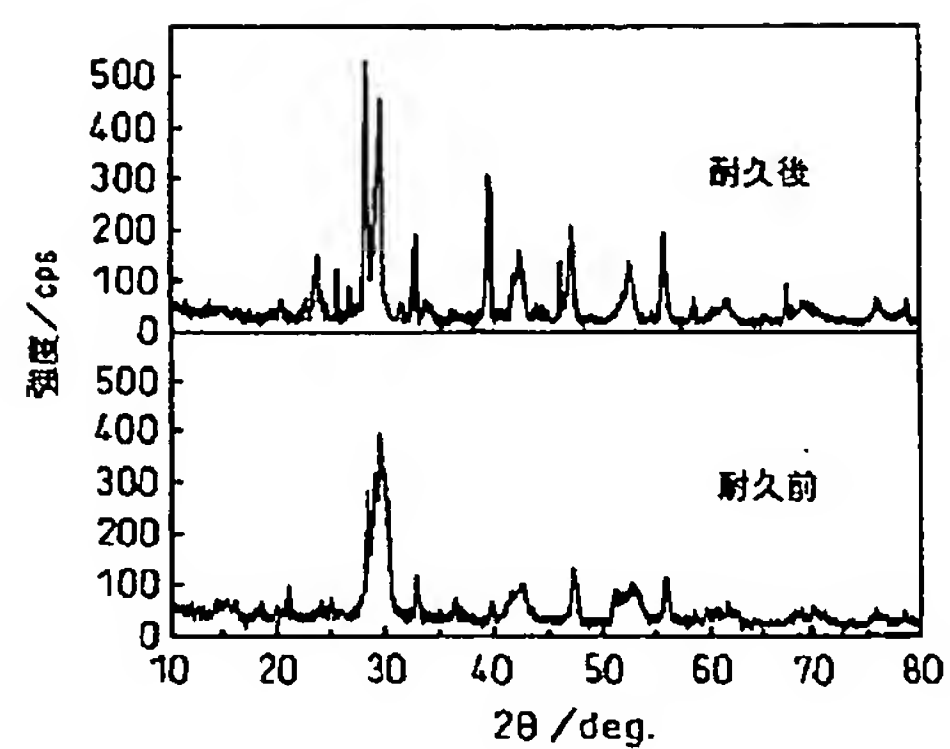
【図1】

図1

BaCe_{0.5}Nd_{0.1}Zr_{0.2}Pt_{0.1}O₃のXRD

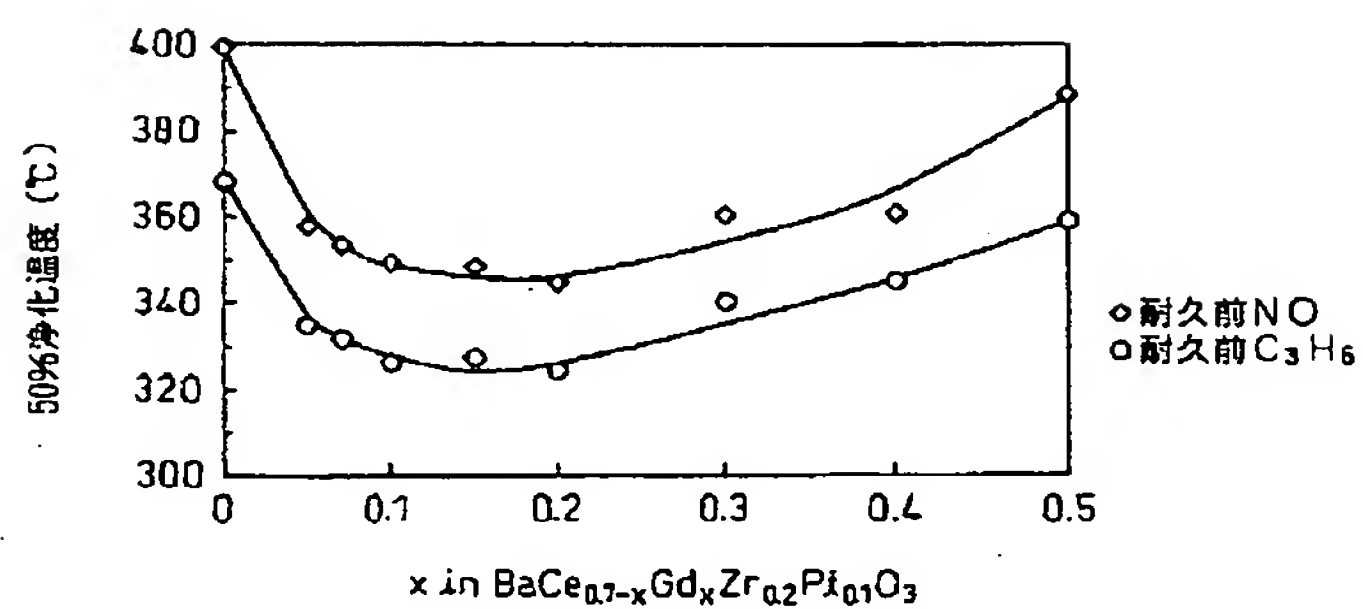
【図2】

図2

BaPtO₃のXRD

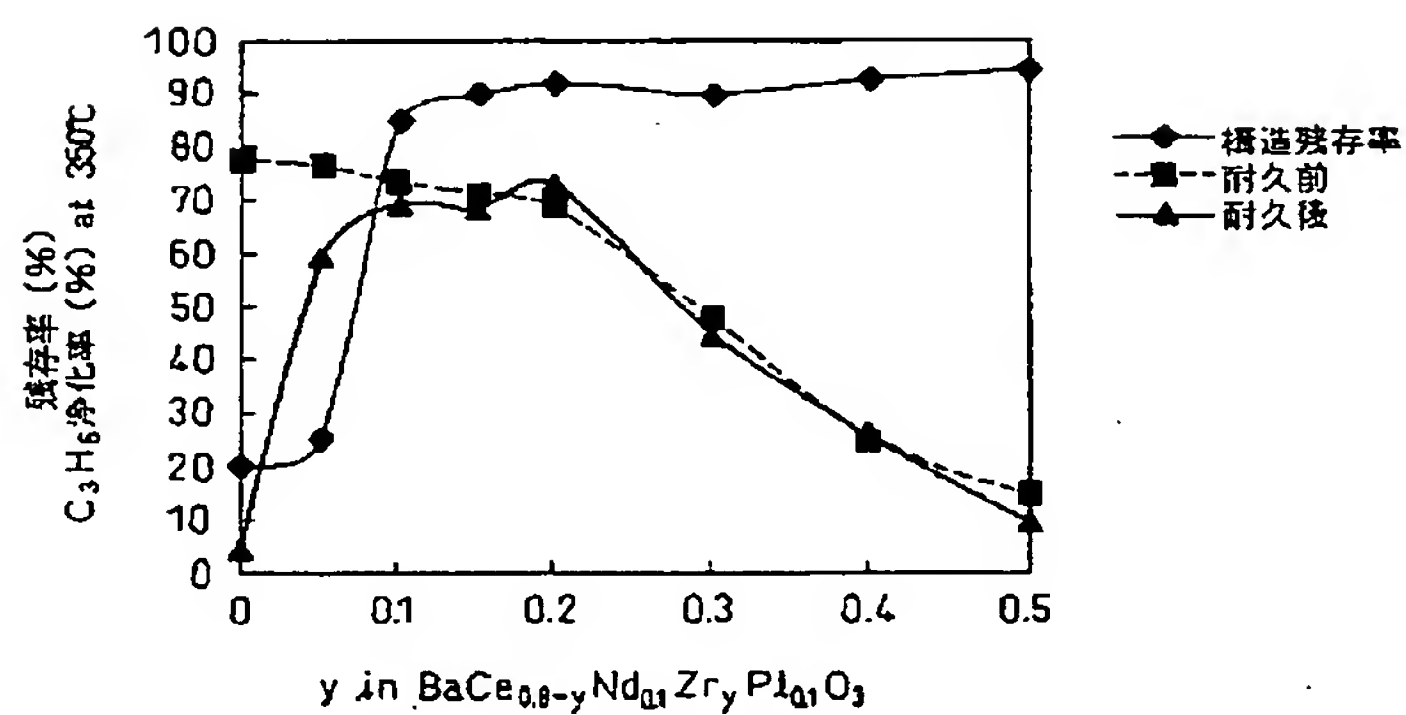
【図3】

Gd量による浄化性能変化

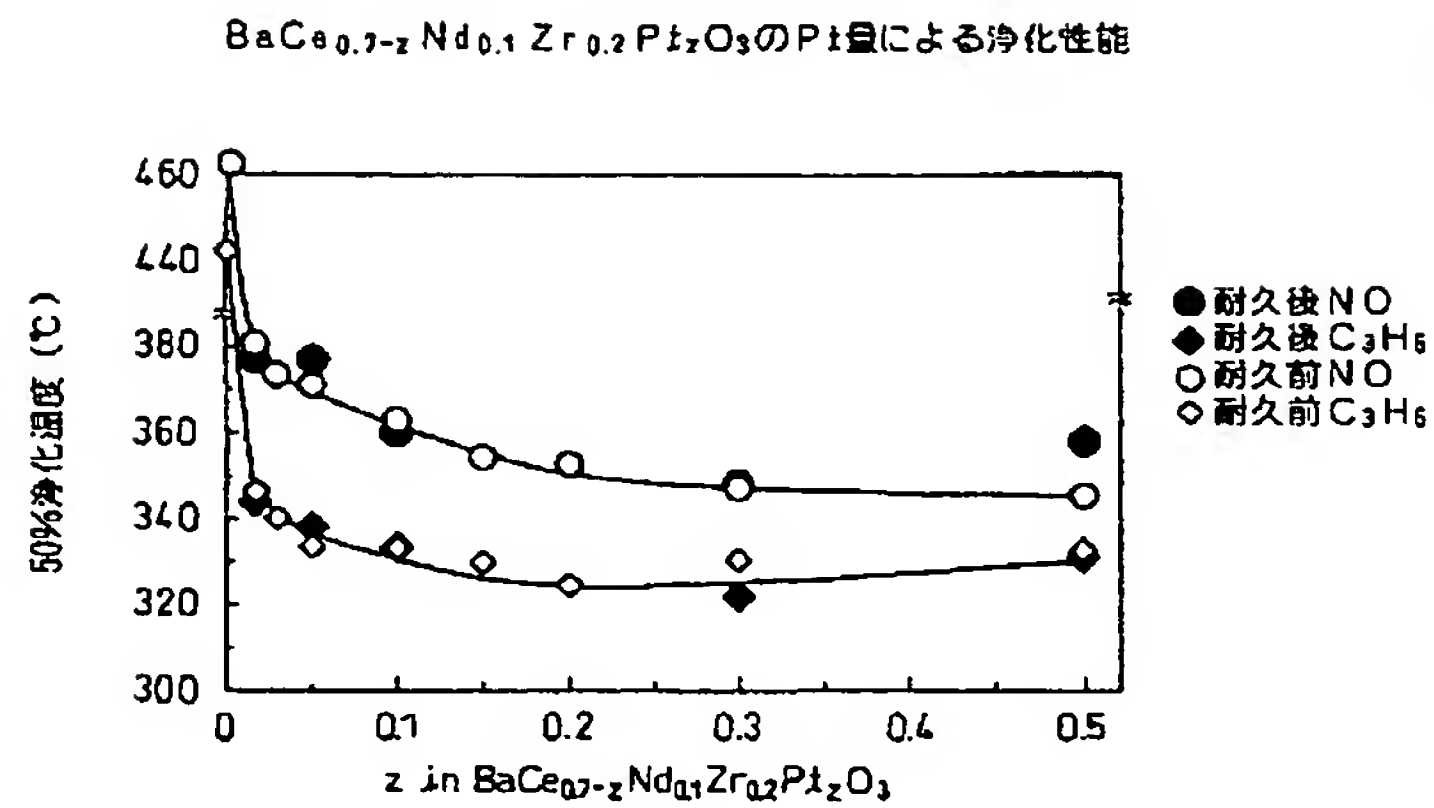


【図4】

Zr濃度と安定性、触媒性能



【図5】

図
5

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D048 AA06 AA18 AB02 AB03 BA08X
 BA15X BA18X BA19X BA30X
 BA31X BA42X BB01
 4G069 AA02 BB06A BB06B BC12A
 BC13A BC13B BC43A BC43B
 BC44A BC44B BC51A BC51B
 BC72A BC72B BC75A BC75B
 CA02 CA03 CA08 CA10 CA13
 CA15 EA02Y EB18Y EC23
 FC08